4th 山形大学工学部技術部技術セミナー(2003.3.25)

走査型電子顕微鏡（SEM）で分かること

機械システム工学科　菊 地 新 一

山形大学工学部には、研究・実験用に走査型電子顕微鏡が数多く配備されており、工業材料などの表面観察や組成分析、構造解析など、各分野で有効利用されている。

ここでは、SEM および関連機器の基礎と応用について簡単に説明し、平成 10 年山形大学地域共同研究センター(地共研)に設置された、日本電子(株)製、電界放射形走査電子顕微鏡（Field Emission-Scanning Electron Microscope、FE-SEM、JSM-6330F）の基本的な使用法と測定技術を紹介する。

電界放射形走査電子顕微鏡
(Field Emission-Scanning Electron Microscope、FE-SEM)

FE-SEM(JSM-6330F)の主な仕様

○倍率　10倍～50万倍

　(WD39mm)　 作動距離 WD=3～41mm

○２次電子像分解能（WD=4mm）

　加速電圧 15kV： 1.5nm　　　加速電圧 1kV： 5.0nm

○試料の大きさ　φ12.5 orφ32（最大φ100）

○付属機能

　反射電子検出装置(Retractable Backscattering Electron Image Detector)

　　反射電子像(Backscattered Electron Image、BEI)

　エネルギ分散型X線分析装置 JED-2140XS（Energy Dispersion Spectroscopy、EDS）

　　検出可能元素： B(5)～U(92)

　結晶方位像解析装置 OIM200PC（Electron Backscatter Diffraction Patterns、EBSD）

１． 電子顕微鏡（Electron Microscope）

最初の電子顕微鏡は、電子の波動性と磁界によるレンズ作用（電子の集束・電子レンズ）を利用した透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope、TEM）である。これは、図１に示すように、光学顕微鏡の光を波長の短い電子に置き換えたもので、表１のように分解能が飛躍的に向上した。

表１．分解能の例

	分解能	有効倍率	観察組織例
肉眼・ルーペ	0.08mm	10	鋳造組織 巨視的欠陥
光学顕微鏡	0.2 μ	$10～10^3$	共析･共晶組織 結晶粒
電子顕微鏡	2.0 Å	$10^3～10^6$	転位線 積層欠陥、G-P帯
電界ｲｵﾝ顕微鏡	1.0 Å	10^6	原子配列 空孔

＊分解能(resolution)：２個の点を別々の点として見分けられる最小距離

＊$1\mu＝10^{-6}m＝10^{-3}mm$、$1nm＝10^{-9}m＝10^{-6}mm$、$1Å＝0.1nm＝10^{-10}m＝10^{-7}mm$

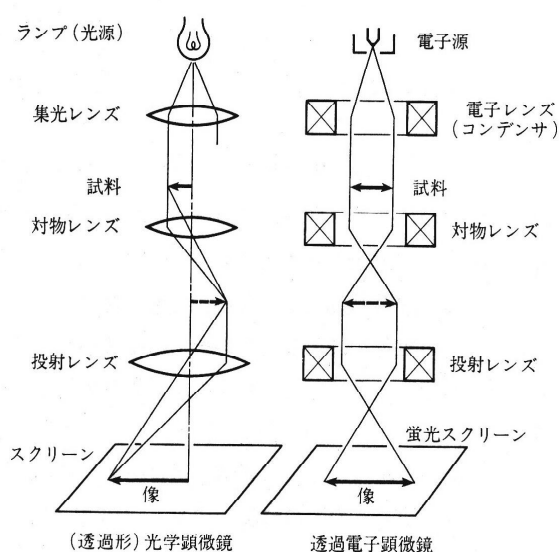



図１　光学顕微鏡(OM)と電子顕微鏡（TEM）

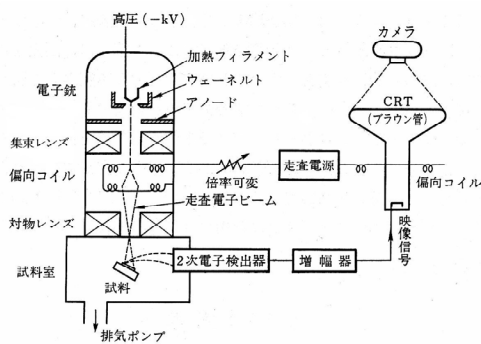



図２　SEM の原理構成

図３　SEM の倍率の定義

この集束した電子線の利用は、テレビジョンのブラウン管に応用され、これと類似した結像方式の走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）の開発がなされることになり、明るい電子源の開発や高感度電子検出器および CRT の開発で、SEM の普及率はめざましい。

２．　SEMの原理と構造

２．１　SEMの構造

図２に示すように、電子銃で作られた電子線束を、電子レンズ（集束レンズ・対物レンズ）を用いて集束し（電子プローブと呼ぶ）、さらに偏向コイルで２次元的に試料表面を走査し、試料面から発生する２次電子を２次電子検出器（シンチレータ）で集め、光電子増倍管で電気信号に変えて増幅し、その信号を電子プローブと同期して走査する CRT に送り、テレビジョンと同様な方式により２次元的な走査像を得る。

この時、SEM の倍率は、図３に示すように、試料表面の走査幅(l)と CRT 上の走査幅(L)との比で決まる。

２．２　電子銃

電子銃は、熱電子放射形電子銃と電界放射形電子銃に分けられ、そのカソード（フィラメント）によって、表２に示すような特性を持っている。

表２．カソード特性の比較　　　＊ 1 Torr = 7.5 × 10^{-3} Pa

	形	輝度（β）（A/cm^2・str.）100kV	温度（K）	電子源の大きさ（μ φ）	真空 Pa（Torr）	全ビーム電流（μ A）	寿命（hour）
熱電子放射形	タングステン・ヘアーピン	5 × 10^5	2,800	30	10^{-3} (10^{-5})	100	50
	ポイント・カソード（W）	1 × 10^6	2,800	5	10^{-3} (10^{-5})	10	10
	LaB_6（ポイントカソード）	5 × 10^6	1,800	10	10^{-4} (10^{-6})	50	100
電界放射形	タングステン熱電界放射形	～ 10^8	1,000 ～ 1,800	200 Å	10^{-6} (10^{-8})	50 ～ 100	50
	タングステン電界放射形	～ 10^8	300	50 ～ 100 Å	10^{-8} (10^{-10})	1 ～ 20	10^8

＊電界放射形電子銃：　金属、酸化物、炭化物などで作られた、先端半径 100nm 程度の鋭いエミッタ（ex.タングステン陰極）の表面に強電界(10^7V/cm 程度)をかけ、その強電界によるトンネル効果で陰極表面から電子の電界放出を利用する。この放出電子流は、陰極表面の仕事関数に依存する。例えばガス分子の吸着などがあると放出電子流が減少し、さらにイオン衝撃による陰極表面の形状変化も加わり、最終的に陰極の破壊につながることもあるので、特に電子銃（陰極付近）を超高真空（≦ 4 × 10^{-8} Pa）に保つ必要がある。

＊熱電子放射形電子銃：　金属やその酸化物、ホウ化物などを高温にして、表面から放出する熱電子を利用

＊輝度は単位立体角(Steradian)・単位面積あたりの電流で定義

$$\beta = \frac{i_0}{\pi (d_0/2)^2 \cdot \pi \alpha_0^2} \fallingdotseq \frac{0.4\, i_0}{d_0^2 \cdot \alpha_0^2}$$

図４　電界放射形電子銃の構造

電界放射形電子銃は、極めて輝度が高いこと、電子プローブが細くできること、寿命が長いことなどから、電子顕微鏡の光源として使用されるようになった。

安定した放出電子流を得ることと、陰極表面に吸着したガス分子を清浄化するために、エミッタを定期的に短時間、高温加熱する。これを「フラッシング」という。

２．３　２次電子検出器（シンチレータ）

試料から発生した２次電子は、グリットまたはシンチレータに印加された後段加速電圧(+10kV)の電界により捕捉、加速されてシンチレータに衝突して発光する。この光は光パイプにより真空外に導かれ、光電子増倍管によって電子信号に変換され、増幅されて、CRT に像を結ぶ。

CRT に映し出される像は、図６の示すように、検出器から見て陰になっている場所から放出された２次電子も、後段加速電圧(+10kV)によって捕捉されることになり、あたかも検出器の場所に照明器を置き、反対側に反射鏡を置いて試料表面全体を照明し、鏡筒正面に立って、電子銃の所から観察しているような状態になる。

これが SEM 像の特徴の１つで、無影的な照明効果により、より影のない像が得られることになる。

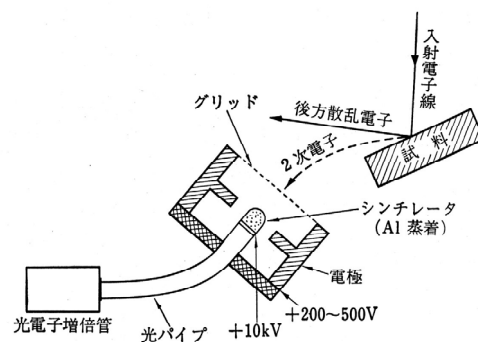



図５　２次電子検出器

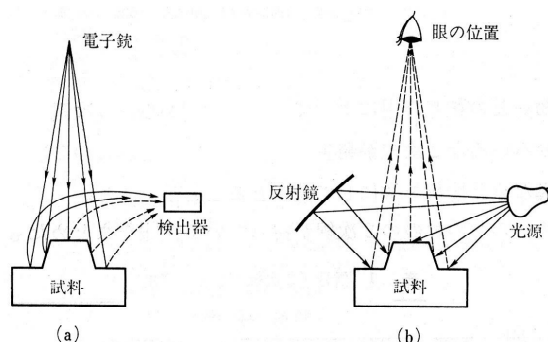



図６　無影照明と画面との位置関係

２．４　走査と非点補正

集束レンズと対物レンズの間に、偏向コイルと非点補正コイル(Stigmator)が組み込まれている。

図７に示すように、偏向コイルは２段になっており、上下で逆極性をかけるようになっている。また、ノコギリ歯状電流を流すので、X 方向・Y 方向ともに連続的に変化し、試料表面を２次元的に走査できる。

非点補正コイルは、電子レンズ固有の非点収差（丸くならなければならないものが細長く見えるような現象）や、電子線通路の汚れによる非点収差を補正するもので、45 度ずらした 8 極のコイルで構成している。図８参照。

このコイルに電流を流して磁界を発生させ、フレミングの左手の法則に則って電子線に力を及ぼし、当初電子光学系が持っていた非点収差と、この電気的な非点収差を直角方向に動くようにすれば、非点収差が補正できる。

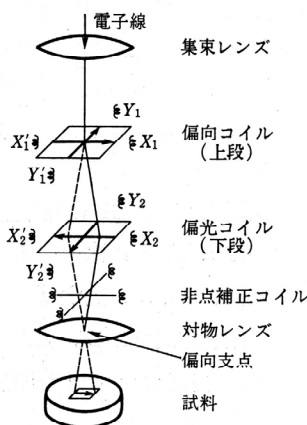
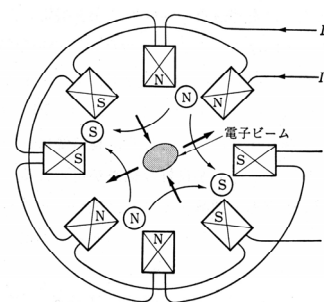



図７　走査系・非点補正系　　図８　非点補正装置の原理

３．　入射電子によって得られる試料からの情報

試料に照射された電子は、エネルギの大部分を熱として失うが、一部が試料構成原子を励起あるいは電離させ、また散乱されて試料から飛び出す。主なものを図９に示す。

①２次電子(Secondary Electron)

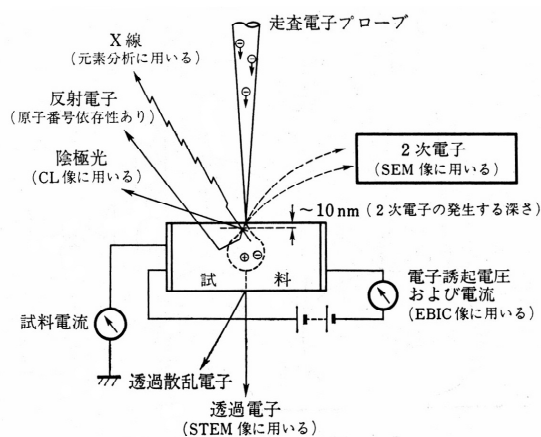
入射電子によって試料からたたき出された、エネルギが極めて小さい電子(<50eV)で、表面観察（SEM 像）に利用される。

②反射電子(Backscattered Electron)

入射電子がエネルギをほとんど失わずに、試料外に後方散乱されたもので、原子番号依存性、試料面角度依存性があり、組成像、凹凸像に利用される。

図 9　入射電子による試料からの情報

③X線(X-ray)

入射電子が高速で試料に当たると減速される。そのエネルギ差が電磁波（X 線）として放射され、電子がエネルギを失うまで連続的に放射されたものが、連続 X 線(Continuous X-ray)である。

入射電子が物質内の原子と衝突して、原子をイオン化して電子をはじき出す（励起状態）。その空になった場所に、外殻の高いエネルギ準位にある電子が落ち込む。その時、そのエネルギ差に相当する波長の特性 X 線(Characteristic　X-ray)を放射する。特性 X 線は、試料を構成する元素に固有の波長を持っており、その強度は、発生領域内の元素重量濃度に比例している。元素分析に使い、定性分析・定量分析が行える。

④オージェ電子(Auger Electron)

電子が K 殻に落ち込む時のエネルギが同じ原子内で吸収され、L 殻や M 殻などの電子を追い出すことに使われることもある。これをオージェ効果と呼ぶ。その時、外殻から放射される電子をオージェ電子と呼び、そのエネルギが元素特有のものであること、そのエネルギが小さいことから、試料のごく表面（数原子層）の元素分析に使われる。

⑤陰極光（カソード・ルミネッセンス、Cathode Luminescence）

入射電子によって励起された原子が、再結合するときに発生する光で、発光ダイオード、鉱物試料などの発光する試料のミクロ分析に使われる。

⑥透過電子(Transmitted Electron)

試料が充分に薄い場合には、透過電子として試料を通り抜ける。

走査透過電顕(Scanning Transmission Electron Microscope、STEM)に利用。

⑦吸収電子(Absorbed Electron)・試料電流

入射電子がエネルギを失って試料に吸収されたもので、反射電子と相補的な信号が得られる。

４.　SEM像のコントラスト

SEM 像のコントラストは、試料表面から発生して、２次電子検出器に捕捉された２次電子の量に対応する。

試料表面での２次電子発生量を左右し、SEM 像形成に関係する要因として、

①傾斜効果、②エッジ効果、③加速電圧効果、④原子番号効果、⑤帯電効果

がある。ただし、帯電効果は像障害になるものとして区別されている。

４.１　傾斜効果

図 10 に示すように、入射電子の入射方向と試料表面とのなす角度によって、２次電子の発生量は異なる。すなわち、入射電子に対して直角な面よりも、入射電子に対して平行に近くなるな面の方が、発生２次電子量は多くなり、CRT 面の像は明るくなる。

図**10**　傾斜効果による２次電子量の変化

これは、同じエネルギの入射電子の侵入深さ x は一定であり、θ が大きくなるほど x cos θ が短くなる。すなわち、A 点で発生した２次電子は、試料内で吸収されること無く表面に現れ易くなるためである。

４．２　エッジ効果

図 11 に示すように、試料の端や突起物先端に電子線が当たると、入射電子が侵入した深い場所からの２次電子がその試料側面からも放出され、明るく輝いて見える。

エッジ効果の程度は、加速電圧に依存している。

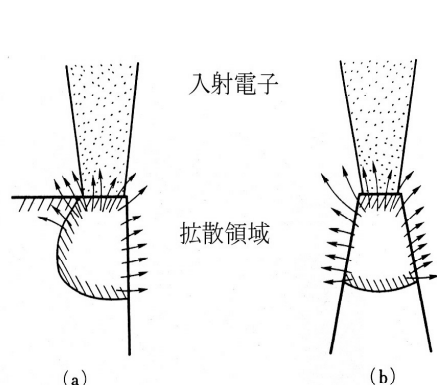



図１１ エッジ効果による２次電子発生の様子

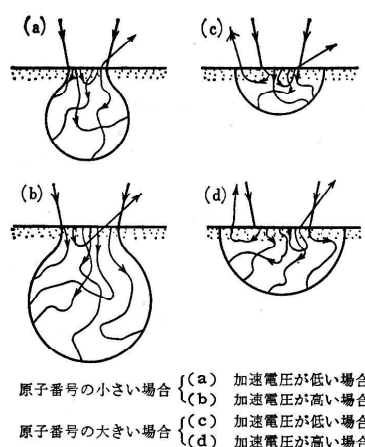



図12　入射電子の拡散

４．３　加速電圧効果

図 12 に示すように、加速電圧が高くなると、入射電子の試料内への侵入が深くなり、拡散領域が大きくなる。これは２次電子の発生量に関係し、数百 V 位の所に２次電子の最大放出が見られる。しかし、低加速電圧では分解能が得られにくいので、5kV ～ 30kV が主として使われる。

加速電圧を高くすると、分解能が良くなるが、２次電子発生量が減る、帯電が増える、エッジ効果の範囲が広がる、軽元素のコントラストを大幅に変化させる、試料損傷が大きい、などの問題がある。

４．４　原子番号効果

図 13 に示すように、仕事関数と２次電子効率はおおよそ比例関係を示し、原子番号の大きい元素ほど２次電子発生が大きくなる傾向がある。すなわち、CRT 上では、原子番号が小さい元素はコントラストが弱く暗くなり、原子番号が大きい元素ほど明るくなる。しかし、この傾向を利用して２次電子で元素の種類を論ずることは出来ない。

＊２次電子効率（δmax）とは、２次電子の発生効率であり、入射電子エネルギや入射角度によって変化し、試料の表面状態によって影響される

＊仕事関数とは、金属や半導体の表面から一個の電子を表面のすぐ外側に取出すのに必要な最小のエネルギ

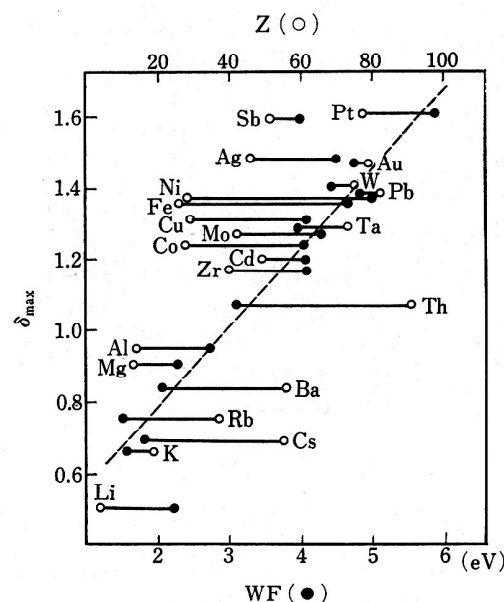



図13　原子番号 (Z)、仕事関数 (WF) と２次電子効率（δmax）の関係

４．５　帯電効果

試料が導電性の場合は、入射電子が、試料から２次電子、反射電子を放出後、試料電流としてアースに流れる。しかし、非導電性試料の場合、試料電流は流れなくなり、入射点近傍に電荷が蓄積する。これが帯電現象で、２次電子の放出が促され、異常に光るようになる。

図 14 のように、A 部が導電性物質、B 部が非導電性物質の場合、B 部に電荷が蓄積し、２次電子放出が促されることになる。さらに帯電が多くなると、像の乱れ等の像障害の原因になる。

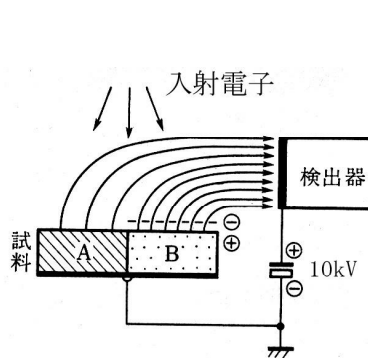



図14　帯電効果の概念

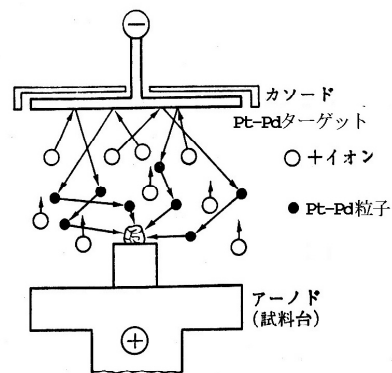



図15　イオンスパッタの原理

非導電性材料の観察は、低加速電圧（<5kV）での観察、あるいは試料表面に真空蒸着やイオンスパッタリングによって金属被膜を作ることで、表面導通をとるようにして行う。

図 15 に、イオンスパッタの原理を示す。

イオンスパッタ被覆法（Ion Sputter Coating）は、容器内に対向した２極間に高い電圧をかけてグロー放電を起こし、残留ガス分子を電離して陽イオンをつくる。その陽イオンが加速されてターゲット金属（－極）衝突してスパッタリングが起こり、はじき出された金属原子が残留ガス中で散乱しながら、いろいろな方向から試料（＋極）に付着し、金属膜を作るものである。

陽イオンとしては、残留ガス分子として空気が使われるので、窒素イオンが主成分になる。

５．　反射電子による組成像観察

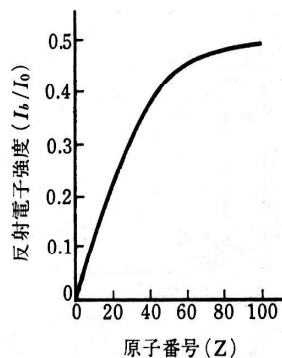



図16　反射電子強度の原子番号依存性

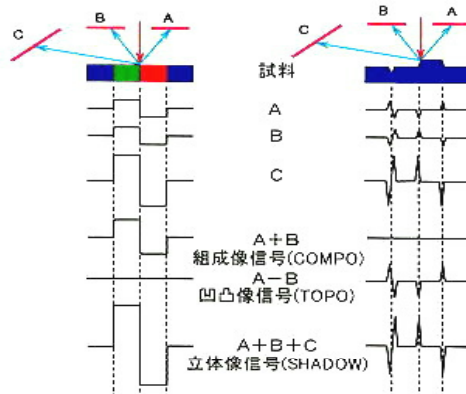



図17　反射電子信号の分離

反射電子は、表面の凹凸、組成、結晶方位などの情報を持っている。

図 16 に示すように、試料構成元素の原子番号が大きくなると、反射電子強度が増す。また、試料表面の傾斜にも影響され、入射角と反対角の強度が高くなる傾向がある。

これらより、図 17 に示すように、入射軸に対して対象位置に対の反射電子検出器（Retractable Backscattering Electron Image Detector、RBEI）を置き（立体像を得るにはもう一つの検出器を置く）、その信号を加算あるいは減算することによって組成像、凹凸像を得ることが出来る。図 18 に例を示す。

この試料は、苦灰石（Dolomite）と呼ばれる鉱物で、$CaCO_3$・$MgCO_3$ の化学成分を持つ。

２次電子像で、表面の凹凸と組成の影響が混在している。組成像では平均原子番号の高い部分が明るくなっており、組成像と X 線像が良く対応していることが分かる。

組成像　　X 線像（Ca）

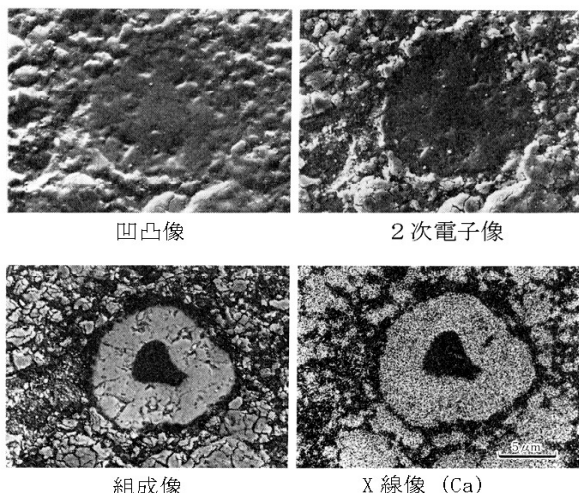



図18　反射電子像および２次電子像・X 線像

＊ X 線像は EDS のデジタルマッピング
＊ Ca（Z=20）が白、Mg（Z=12）が黒

６．　エネルギ分散法(Energy Dispersive Spectroscopy、EDS）による組成分析

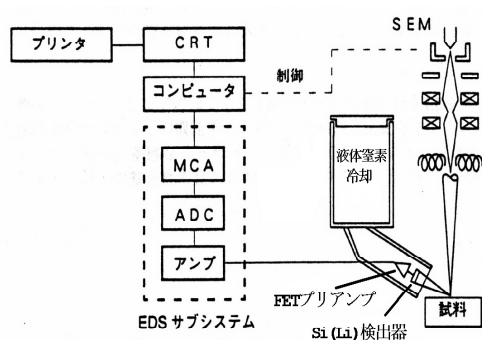
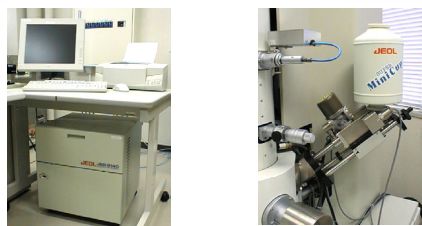



図19　エネルギ分散法のシステム

入射電子によって試料から放出された特性X線を用いて、試料に含まれる元素の定性および定量分析を行うことができる。

特性 X 線を　Si（Li）半導体検出器（リチウムを拡散したシリコン半導体）で検出し、そのエネルギに比例した数の電子ー正孔対を半導体中に作り、電気信号を発生させ、増幅、アナログ・デジタル変換後、多重波高分析器(Multichanel Pulse Heigt Analyzer)を用いて識別することにより、X 線スペクトルを得て、そのピークエネルギから元素の同定、そのピークの高さから定量分析する方法をエネルギ分散法(EDS)という。そのシステムを図 19 に示す。

EDS でできることは、特性 X 線スペクトル収集、面分析（デジタルマッピング)、線分析、定性分析、定量分析である。その例を次に示す。

６．１　反応焼結したAl基複合材料の組織観察・組成分析の例

粉末冶金法による Al 基複合材料の成形を行い、組織観察および組成分析を行った。これは、Al、TiO_2、B 粉末をボールミル混合後、700、800、900、1000 ℃の各温度で焼結して Al_2O_3 と TiB_2 の強化粒子を生成させるもので、図 20 に示す 700 ℃ 10min 焼結したものでは、X 線回折の結果から、強化粒子の生成は完成しておらず、Al 基地に原材料が分散している状態ということが分かっている。このことは、SEM 写真とデジタルマッピングの関係からも理解できる。

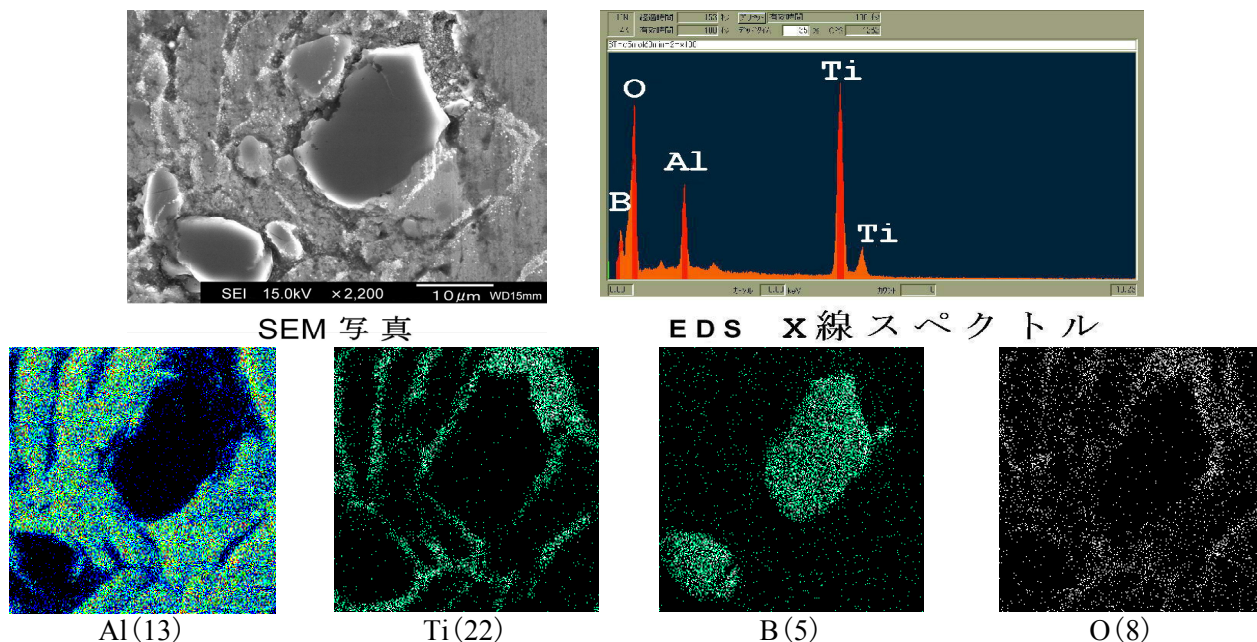



図 20　Al 基複合材料の組織観察および組成分析（700 ℃ 10min 反応焼結）

参考文献

① 走査電子顕微鏡：共立出版(1976)

② X線マイクロアナライザ：日刊工業新聞((1979)

③ 走査電子顕微鏡の基礎と応用：共立出版(1983)

④ JSM-6330F 取扱説明書・JED-2140 取扱説明書

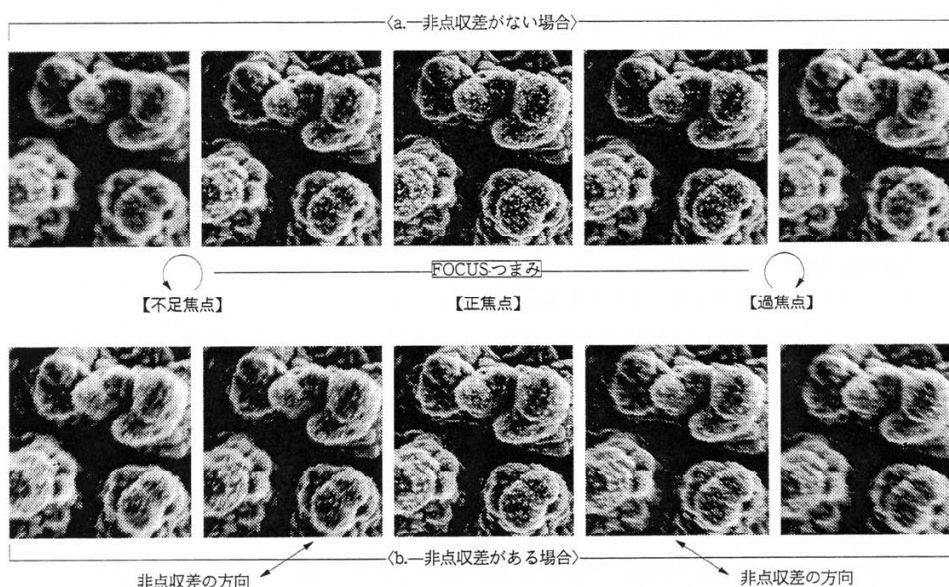
【付録】

１．焦点の合わせ方

ディスプレイとオペレーションパネル

（１）オペレーションパネルの倍率つまみで、必要とする画像倍率よりも高倍率にして、FOCUS つまみを使って、焦点を合わせる。

（２）非点収差(Stigma)の有無を確認する。

○非点収差があると正確な焦点合わせができずに、鮮明な画像が得られない。

○非点収差がない場合、上図のように、FOCUS つまみを回して焦点がずれたとき（過焦点／不足焦点）等方的な焦点ぼけになる。

○非点収差がある場合には、焦点がずれたとき、過焦点と不足焦点の位置で、直交する方向に像が流れて見える。

（３）非点収差補正方法

○過焦点／不足焦点で、画像が流れる位置の中間（正焦点）位置にする。

○非点収差補正つまみ（STIG − X、Y つまみ）を操作し、画像が鮮明になるように調整する。

○これを繰り返し、非点収差と焦点を合わせる。像が流れなくなれば終了。

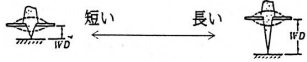
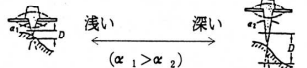
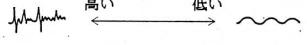
（４）希望の倍率に合わせて画像を取り込む。

２．各設定と画質について

X 線分析を主として測定する場合、加速電圧を、

Ti(22)以上の元素を含む試料　　臨界励起電圧の 1.5 ～ 3 倍

Na(11) ～ Sc(21)　10kV ～ 15kV

のように設定する。また、作動距離(Working Distance、WD)は焦点深度や分解能に影響する。

表．加速電圧の効果

加速電圧（kV）	1　2　5　10　15　20　25　30	備　考
分解能	⟶ 高い	無蒸着または蒸着不足の試料
チャージアップ	少ない ⟵	
コンタミネーションの影響	⟶ 少ない	
試料損傷	少ない ⟵	生物・高分子または照射量過多
像周辺部のボケ	⟶ 少ない	
像質	ソフト ⟷ ハード	エッジ効果
凹部の信号	⟶ 多い	（エッジ効果）
X線計数率	⟶ 多い	
試料のX線発生深さ	浅い ⟷ 深い	
外乱の影響	大きい ⟷ 小さい	
無蒸着観察	容易 ⟵	1kV付近に照射電子量と放出電子量と一致する位置あり
X線分析	EDX. WDX	
2次電子信号	多い ⟷ 少ない	
ビーム径	⟶ 鋭く細い	
X線補正係数	小さい ⟷ 大きい	ZAF補正計算

加速電圧効果

SPOT SIZE 位置	反時計方向　　時計方向	備　考
集束レンズ電流	多い ⟵	
電子プローブ径	小さい ⟵	
分解能	高い ⟵	
試料照射電流	⟶ 多い	
試料損傷	少ない ⟵	
2次電子信号	⟶ 多い	
像質	ざらつく ⟷ 滑らか	
像の選択	二次電子像（SEI）｜反射電子像（BEI）	
X線計数率	⟶ 高い	
試料照射電流(A)	10　10　10　10　10　10	
二次電子像	SE	
反射電子像	RE	
吸収電子像	AE	
X線分析	EDX.	

電子プローブ径の影響

		備　考
作動距離	短い ⟷ 長い	
焦点深度	浅い ⟷ 深い	
分解能	高い ⟷ 低い	

No.	1	2	3	備　考
絞り径（μmφ）	100	200	600	
焦点深度	深い ⟵		浅い	
試料電流	少ない	⟶	多い	
X線計数率		⟶	多い	
分解能	高い	⟷	低い	

作動距離（WD）	短い ⟷ 長い　WD
焦点深度（D）	浅い ⟷ 深い　(α₁>α₂)　α₁　D
分解能	高い ⟷ 低い

作動距離(WD)の影響

絞り孔径	大きい ⟷ 小さい
焦点深度（D）	浅い ⟷ 深い　(α₁>α₂)
分解能	低い ⟷ 高い
試料電流	多い ⟺ 少ない

対物絞り径の影響

３．Si(Li)検出器による、X線検出過程

Si(Li)検出器に入射したX線は、まず Si 原子をイオン化し、右図に示すようにマイナス電荷もった電子とプラス電荷をもった正孔のイオン対をつくる。このイオン対の数がX線のエネルギに比例する。検出器はあらかじめ P 側が N 側に対して-lkV の電圧がかけられていて、生成した正孔を P 側に、電子を N 側に引き付けることにより、イオン対に比例した電流パルスが得られる。このパルスがアンプで増幅され、MCA で電気的に選別され、X線エネルギによって決まったチャンネルに蓄えられる。

最終的には、CRT にX線スペクトルが表示される。

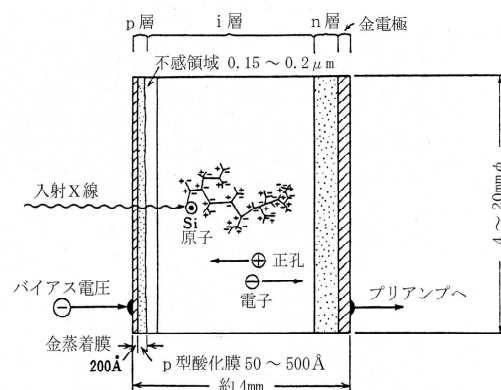



図　Si(Li) 検出器の内部

４．反応焼結における反応過程（Al基複合材料の成形）

$Al + 2B \Rightarrow AlB_2$

$6TiO_2 + 2Al \Rightarrow 3Ti_2O_3 + Al_2O_3$

$Ti_2O_3 + 2AlB_2 \Rightarrow 2TiB_2 + Al_2O_3$